

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184131

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl.

C07D303/27

C07D301/28

C08G 59/04

C08L 63/00

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 04-337218

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

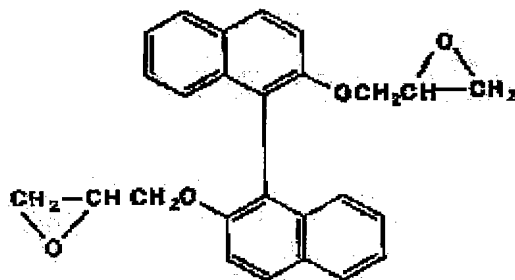
(22)Date of filing : 17.12.1992

(72)Inventor : OGURA ICHIRO

(54) EPOXY RESIN, ITS PRODUCTION, EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR SEALING MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a new compound useful as a raw material for epoxy resin having remarkably excellent heat-resistance, water-resistance and toughness and useful as a resin material for laminate, electrical insulation material, fiber-reinforced composite material, coating material, molding material, bonding material, etc., especially semiconductor sealing material, etc.

CONSTITUTION: New 1,1'-bi-2-(2,3-epoxypropoxy)naphthyl. The new compound, e.g. the compound of formula (an epoxy resin) can be produced by reacting 1,1'-bi-2-naphthol with an epihalohydrin. An epoxy resin composition is produced by using 1,1'-bi-2-(2,3-epoxypropoxy)naphthyl as an epoxy resin and combining the resin with a hardener. The composition is useful as a semiconductor sealing material having especially excellent soldering heat-resistance. An epoxy resin having low melt viscosity and excellent fluidity and, accordingly, miscible with a large amount of filler can be produced by this process. The epoxy resin composition gives a cured product having low absorption and low elastic modulus at high temperature.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3255246

[Date of registration] 30.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184131

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月 5 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 303/27				
301/28				
C 0 8 G 59/04	N H H	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00		8830-4 J		
		8617-4 M	H 0 1 L 23/ 30	R
			審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-337218

(22)出願日 平成 4 年(1992)12月17日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

(72)発明者 小 椋 一 郎

千葉県市原市辰巳台東 4 - 4 - 436

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂、その製法、エポキシ樹脂組成物及び半導体封止材料

(57)【要約】

【構成】 新規なるエポキシ樹脂である 1, 1' -ビス
[2 - (2, 3 -エポキシプロポキシ)] ナフタレン。
及びそれを必須の成分とするエポキシ樹脂組成物。また
本樹脂を必須の成分とする半導体封止材料。

【効果】 エポキシ樹脂の溶融粘度が低く流動性に優れ
る。またエポキシ樹脂組成物はの低吸水性、低線膨張係
数で且つ、高温域の弾性率が低い特長を有する。従って
本樹脂を使用した半導体封止材料はが実装時のハンダ耐
熱性が極めて優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 1'-ビフェニル-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチル。

【請求項2】 1, 1'-ビフェニル-2-ナフトールにエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製法。

【請求項3】 エポキシ樹脂と硬化剤とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として1, 1'-ビフェニル-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチルを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂と硬化剤とを必須成分とする半導体封止材料として、エポキシ樹脂として1, 1'-ビフェニル-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチルを特徴とする半導体封止材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層品樹脂材料、電気絶縁材料、半導体封止材料、繊維強化複合材料、塗装材料、成型材料、接着材料などに極めて有用な耐熱性、耐水性、靱性が飛躍的に優れるエポキシ樹脂組成物を提供するエポキシ樹脂、及びその製造方法及びハンダ耐熱性に優れた半導体封止材料に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などの優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成型材料、注型材料等、幅広い分野に使用されている。

【0003】現在、半導体封止材料にはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（以下「ECN」という）が広く使用されているが、ECNは吸水性が高く、かつ高温域の弾性率も高いため、ハンダ耐熱性が非常に悪く、プリント基盤への実装時にクラックが極めて生じ易いものであった。

【0004】即ち、近年プリント基盤への実装方式が、ピン挿入型から表面実装型に移行しつつあるため、ハンダ耐熱性が悪く、実装時にクラックが発生することのないエポキシ樹脂が要求されている。この、クラック発生を防止するためには吸水率が低いことと高温域での弾性率が低いことが重要な要件となる。即ち、吸水率が高いと、実装時のハンダによる熱衝撃でその水分が膨張し、その膨張エネルギーによってクラックの発生につながる。また、高温域での弾性率が高いと、熱時水分の膨張エネルギーによってパッケージに応力が生じた際の、発

生最大応力が大きくなり、やはりクラックが発生しやすくなる。

【0005】そこで、クラック防止を目指した半導体封止用エポキシ樹脂として、例えば特開平2-227418号公報にはβ-ナフトールメチレン基架橋2量化合物の2官能エポキシ化合物が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記特開平2-227418号公報に記載のβ-ナフトールメチレン基架橋2量化合物の2官能エポキシ化合物は、その構造から優れた物性が期待されるものの、融点が175℃と非常に高い結晶であることから、通常のコンパウンド化の方法では、封止材を製造することができなく、またそれに加え溶剤溶解性が極めて悪いため、エポキシ化工程中に結晶化を生じてしまい、製造も困難なものであった。

【0007】本発明が解決しようとする課題は、吸水率が低く、かつ高温域での弾性率が低いエポキシ樹脂組成物、即ち半導体封止材料とした時のハンダ耐熱性に優れたエポキシ樹脂組成物、更に、熔融粘度が低く、半導体封止剤として成形性に優れ、かつ無機充填剤の高充填が可能なエポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体封止材料を提供することにある。

【0008】

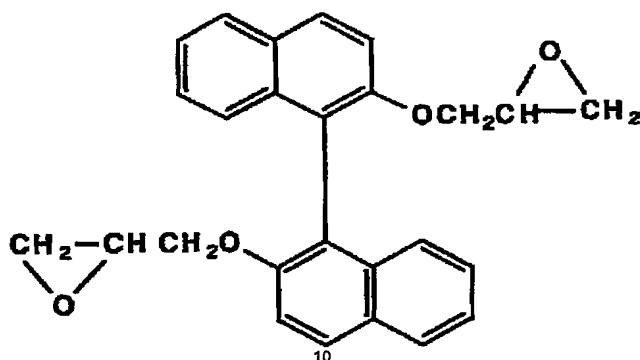
【問題を解決するための手段】本発明者等は鋭意検討した結果、1, 1'-ビフェニル-2-ナフトールにエピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂すなわち1, 1'-ビフェニル-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチルを用いることにより上記課題が解決できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、1, 1'-ビフェニル-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチル、1, 1'-ビフェニル-2-ナフトールにエピハロヒドリンを反応させるエポキシ樹脂の製法、1, 1'-ビフェニル-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチルと硬化剤とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体封止材料に関するものである。

【0010】本発明のエポキシ樹脂は、例えば1, 1'-ビフェニル-2-ナフトールと、エピハロヒドリンとを反応させる本発明の製法によって得ることができるものであり、具体的には、次に構造式1で示されるものが挙げられる。構造式1

【0011】

【化1】



【0012】そのようにして得られたエポキシ樹脂は、溶融粘度が低く、流動性に優れるためにフィラーの高充填率化も可能になる。以下に、本発明のエポキシ樹脂の製法を詳述するが、本発明のエポキシ樹脂を製造方法はこれらに限定されるものではない。

【0013】即ち、本発明の製法は1, 1'-ビス-2-ナフトールにエピハロヒドリンを反応させるものであり、その反応条件は特に限定するものではないが、具体的には、先ず、原料水酸基に対して0.5~1.5当量のエピハロヒドリンを添加し溶解する。この際エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリンが最も一般的であるが、他にエピヨードヒドリン、エピブロムヒドリン、β-メチルエピクロロヒドリン等も使用に差し支えず、またこれらに限定されるものではない。

【0014】また、その後水酸基に対して0.8~1.2当量の10~50%NaOH水溶液を50~80℃の温度で3~5時間要して適下する。適下後その温度で0.5~2時間程度攪拌を続けて、静置後下層の食塩水を棄却する。次いで過剰のエピハロヒドリンを蒸留回収し粗樹脂を得る。これにトルエン、MIBK等の有機溶媒を加え、水洗-脱水-濾過-脱溶媒工程を経て、目的の樹脂を得ることができる。

【0015】また不純物塩素量の低減等を目的に、反応の際ジオキサン、DMSO等の溶媒を併用しても良い。

【0016】この様にして得られた反応生成物は、上記の1, 1'-ビス-2-(2, 3-エポキシプロポキシ)ナフチルの理論構造が主体となるが、エポキシ化工程中に生成する生成エポキシ基と未反応水酸基の付加反応によって生ずるオリゴマー成分も相当量含有している。また、当然少量の加水分解性塩素やα-グリコール等の不純物も含まれる。

【0017】この際、この反応生成物は特に精製することなく、そのままエポキシ樹脂組成物として用いてよい。即ち、理論構造の含有量は、エポキシ化反応条件によって決定され、例えば使用するエピハロヒドリンの水酸基に対する過剰率を調整することによって任意に調整可能である。それは要求特性及び用途等により設定すれば良いが、半導体封止材用途では、溶融粘度が低く、耐熱性が高いことが望ましいので理論構造を高める反応条

件を採用した方が良い。また柔軟性を付与する目的の場合は、オリゴマー成分の含有率を80重量%以上が好ましい。

【0018】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂と硬化剤とを必須成分とするものであるが、該エポキシ樹脂は、オリゴマー成分を含有する製造時の反応生成物として用いてよいことは上述した通りである。

【0019】この本発明のエポキシ樹脂組成物は、吸水率が低く、また、高温時の弾性率の低いものであるので、熱サイクルによるクラックの発生が生じにくい。また、内部応力が小さくなるために金属等に対する密着性も高い。更に、適度なガラス転移温度を有するので耐熱性と耐水性のバランスが優れたものとなる。

【0020】更に、汎用溶剤に対して優れた溶剤溶解性を有するため、エポキシ化製造時にも問題を生じることも無い。従ってワニスとしての使用も可能であるため、電気積層板、炭素繊維強化複合材料、機能性塗料等の用途に関しても使用可能である。

【0021】また本発明のエポキシ樹脂組成物は、必須成分である上述したエポキシ樹脂に加え、さらに公知慣用のエポキシ樹脂を併用しても構わない。この際に用いられるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニル型2官能エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】また本発明に用いられる硬化剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化剤として常用されている化合物はすべて使用することができ、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ビスフェノールFノボラック樹脂、フェノール類-ジシクロペンタジエン付

加型樹脂、ジヒドロキシナフタレンノボラック樹脂、キシリデンを結接基としたフェノール類、ナフトール類樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの変性物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性硬化剤等が挙げられる。中でも半導体封止材用としては、上記芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0023】これらの硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂を硬化せしめる量であれば何れでもよく、特に限定されないが、好ましくは用いるエポキシ樹脂の一分子中に含まれるエポキシ基の数と、硬化剤中の活性水素の数が当量付近となる量である。

【0024】上掲された如き各化合物を硬化剤として用いる際は、硬化促進剤を適宜使用することができる。硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩、リン系化合物等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0025】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて充填剤、着色剤などの公知慣用の各種添加剤を配合せしめることができ、またタール、ピッチ、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂なども併用することができる。

【0026】更に当該エポキシ樹脂は、それ単独で用いるだけでなく、既に公知の他のエポキシ樹脂と併用して用いることもできる。

【0027】次に、本発明の半導体封止材料は上記のエポキシ樹脂、硬化剤とを必須成分とするものであるが、更に好ましくは、硬化促進剤、無機充填剤から構成される。無機充填剤は特に制限されるものではないが、例えば結晶性シリカ粉、溶融シリカ粉、アルミナ粉、タルク、石英ガラス粉、炭酸カルシウム粉、ガラス繊維などがあげられる。また充填剤の量は50~90重量%の範囲で用いられるが、線膨張係数が低くなる点より、80重量%以上が好ましい。

【0028】また必要に応じて、着色剤、難燃剤、離型剤、またはカップリング剤などの公知慣用の各種の添加剤成分も適宜配合せしめることができる。

【0029】当該半導体封止材料は、成形時の流動性に優れ、薄型パッケージ用途にも充分対応ができる。またフィラーの高充填率化も果たせられ、85%程度の充填も可能となる。さらに表面実装時の耐ハンダクラック性に対しても、優れた性能を有する。具体的に述べると、高温域（ゴム領域）の弾性率が非常に低いために、保存中に吸湿した水分がハンダ浴の高温によって蒸発した際に生ずる応力が緩和され、クラックが極めて生じにくい。

【0030】また、線膨張係数が非常に低いため内部応力が小さく、実装後の熱サイクルに対しても容易にクラックは発生することもない。またリードフレーム等への密着性も優れるため、フレームからの剥離等も発生しにくい。

【0031】また、上述した本発明のエポキシ樹脂組成物は、そのエポキシ樹脂の溶剤溶解性に優れるために半導体封止材料としてのみならず、電気積層板用途でのワニスとしての使用も極めて有用である。また本発明のエポキシ樹脂を臭素化多価フェノール類で変性を施したオリゴマー型エポキシ樹脂を積層板用途に用いることもできる。さらにはこれに多官能型エポキシ樹脂を配合或いは変性し耐熱性を付与させたシステムも使用できる。

【0032】また、本発明のエポキシ樹脂は、高分子量タイプエポキシ樹脂を得るための2段法反応の原料樹脂として使用することもできる。この2段法によって、高分子量タイプエポキシ樹脂を得るには、本発明のエポキシ樹脂に更に多価フェノール類を反応させればよい。

【0033】多価フェノール類としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールS、レゾルシン、ハイドロキノン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

【実施例】次に本発明を製造例、実施例およびその比較例により具体的に説明する。尚、例中において部は特に断りのない限りすべて重量部である。

【0035】実施例1

攪拌機、温度計、4つ口フラスコに1、1'-エビ2-ナフトール286g（1.0モル）、エピクロルヒドリン925g（10モル）をいれ溶解する。それに80℃で20%NaOH440g（2.2モル）を3時間かけて攪拌しながら滴下し、さらに30分間攪拌を続けてその後静置した。下層の食塩水を棄却し、エピクロルヒドリンを150℃で蒸留回収した後、粗樹脂にMIBK600gを加え、さらに水250gを加え80℃にて水洗した。そして下層の水洗水を棄却した後、脱水、濾過を経てMIBKを150℃で脱溶剤して目的のエポキシ樹脂（A）374gを得た。この樹脂は淡黄色固体で、軟化点61℃、150℃での熔融粘度0.4ポイズ、エポキシ当量は223g/eqであった。

【0036】また本物質の¹³C-NMR（DMSO）チャートを図1に示す。ここで115.6~153.7ppmまではナフタレン骨格の炭素に帰属され、43.3、49.8、69.5ppmの炭素はグリシジル基に帰属される。またMSチャートを図2に示す。

【0037】実施例2

エピクロルヒドリンを678g（7モル）に変更した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂（B）369gを得た。この樹脂は淡黄色固体で、軟化点63℃、1

50℃での溶融粘度0.5ポイズ、エポキシ当量は225g/eqであった。

【0038】実施例3

エピクロロヒドリンを370g(4モル)に変更した以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂(C)330gを得た。この樹脂は淡黄色固体で、軟化点79℃、150℃での溶融粘度2.1ポイズ、エポキシ当量は259g/eqであった。

【0039】比較例1

原料をβ-ナフトールのメチレン基架橋2量体である1,1'-ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン300g(1モル)に変更した以外は、実施例1と同様にしてエポキシ化反応を試みた。しかし工程途中で結晶化を起こし、目的の樹脂を得ることが出来なかった。

【0040】実施例4～6及び比較例2

まず樹脂単独の硬化物の試験片を作成するため、上記エポキシ樹脂(A)～(C)と、それに比較としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂EPICLON

第1表

項 目	実 施 例			比 較 例
	4	5	6	
エポキシ樹脂 (A) (部)	100			
エポキシ樹脂 (B) (部)		100		
エポキシ樹脂 (C) (部)			100	
EPICLON N-665 (部)				100
フェノールノボラック樹脂 (部)	46	46	40	43
トリフェニルフォスフィン (部)	0.1	0.1	0.1	0.1
150℃溶融粘度 (ps)	0.4	0.5	2.1	3.4
Tg (℃)	155	153	139	168
曲げ強度 (Kg/mm ²)	13	13	10	13
曲げ弾性率 (Kg/mm ²)	330	335	360	340
動的粘弾性率 (250℃) (×10 ⁷ Pa)	0.9	0.9	0.7	5.4
引っ張り強度 (Kg/mm ²)	5	6	6	5
引っ張り伸び率 (%)	2.6	2.6	2.5	1.9
吸水率 (300Hr) (%)	1.3	1.3	1.3	1.6

実施例7～9及び比較例3

第2表で表される配合に従って調製した混合物を熱ロールにて100℃・8分間混練りし、その後粉碎したものを1200-1400Kg/cm²の圧力にてタブレットを作製し、それを用いてトランスファー成形機にてプランジャー圧力80Kg/cm²、金型温度175℃、成形時間100秒の条件下にて封止し、厚さ2mmのフラットパッケージを評価用試験片を作成した。その後175℃で8時間の後硬化を施した。それを用いてハンダ耐熱性の評価として耐

N-665(大日本インキ化学工業(株)製、軟化点67℃、エポキシ当量209)を加え、硬化剤としてパークラムTD-2131(大日本インキ化学工業(株)製、軟化点80℃、フェノールノボラック樹脂)を、さらには硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィンをそれぞれ用い、エポキシ樹脂のエポキシ基1個に対して硬化剤の水酸基が1個になる様に表に示す組成で配合して、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0041】これらのエポキシ樹脂組成物を100℃で2時間、次いで160℃で2時間、更に180℃で2時間の条件で硬化せしめて試験片とし、JIS K-6911に準拠して、常温での曲げ強度、引張り強度、引張り伸び率および85℃・85%RH条件下での吸水率を測定した。加えDMAによってガラス転移温度および動的粘弾性率を測定した。結果を第1表に示した。

【0042】

【表1】

ハンダクラック試験を行った。この試験は、試験片を85℃・85%RHの雰囲気下中72時間放置し、吸湿処理を行った後、これを260℃のハンダ浴に10秒浸せし、その際のクラック発生率を調べた。試験片数は20個。試験片数は20個。この結果を同じく第2表に示す。

【0043】

【表2】

第 2 表

項 目	実 施 例			比較例
	7	8	9	
エポキシ樹脂 (A) (部)	100			
エポキシ樹脂 (B) (部)		100		
エポキシ樹脂 (C) (部)			100	
EPICLON N-660 (部)				100
TBBPADGE (1) (部)	20	20	20	20
フェノールノック樹脂 (2) (部)	46	46	40	43
トリフェニルホスフィン (部)	1	1	1	1
熔融石英ガラス粉 (部)	400	400	400	400
カルバナワックス (部)	2	2	2	2
カーボンブラック (部)	1.5	1.5	1.5	1.5
三酸化アンチモン (部)	10	10	10	10
クラック発生率 (%)	0	0	5	80

(第 2 表中、TBBPADGE (1) は大日本インキ化学工業 (株) 製「EPICLON 152」を、フェノールノック樹脂 (2) は大日本インキ化学工業 (株) 製「バーカム TD-2131」を夫々表わす。)

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、熔融粘度が低く、流動性に優れるためにフィラーの高充填率化が可能なエポキシ樹脂を提供でき、更に硬化物とした際に、低吸水性で高温域での弾性率が低いエポキシ樹脂組成物を提供できる。

【0045】特に、本発明の半導体封止材料は、表面実装時のハンダ耐熱性に極めて優れた性能を発揮し、実装に際しての信頼性が飛躍的に向上する。また本発明のエ

ポキシ樹脂組成物は、その他の成型材料、注型材料、治工具用、電気積層材料、電気絶縁材料、塗料、土木・建築材料、接着剤、複合材料などの用途にも極めて有用である。

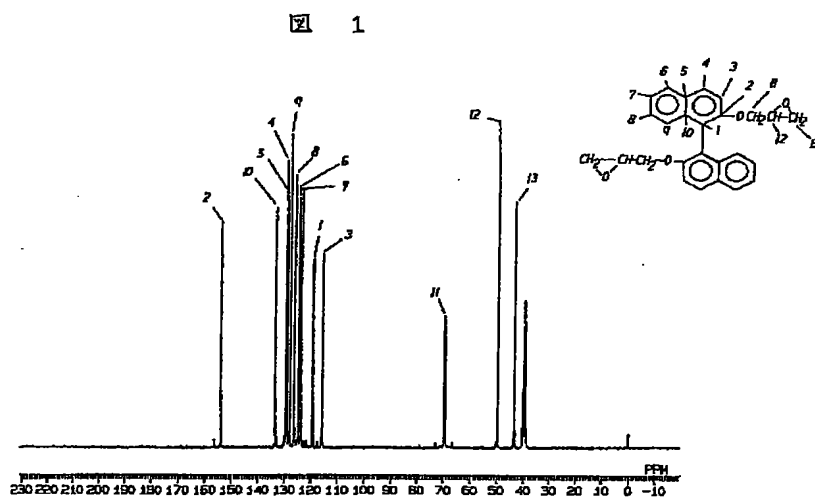
【図面の簡単な説明】

図 1 は、実施例 1 で得られた 1, 1'-ビ- (2, 3-エポキシプロポキシ) ナフチルの¹³C-NMR のチャートである。図 2 は、実施例 1 で得られた 1, 1'-ビ- (2, 3-エポキシプロポキシ) ナフチルの MS チャートである。

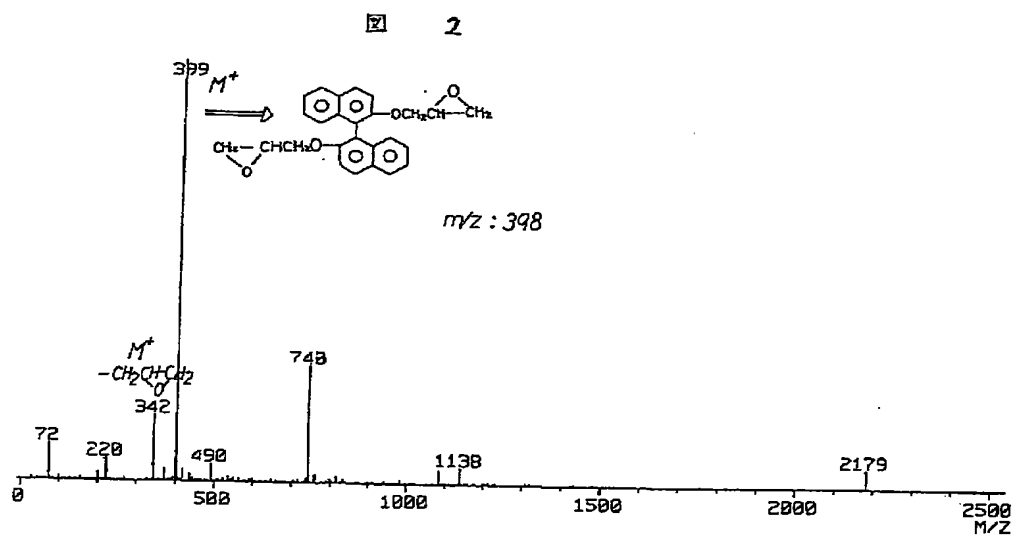
【図 1】

【図 2】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 L 23/29

23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所